

Über den Ordnungszustand der Moleküle in
Flüssigkeiten und deren mechanische Eigenschaften.

Von Dr.H.Harms, Universität Halle.

I. Einleitung.

Die Kontinuumslehre, insbesondere die Thermodynamik und Hydrodynamik haben sich gerade im Hinblick auf technische Fragen einschließlich der Fragen der technischen Schmierung glänzend bewährt. So ist z.B. die chemische Thermodynamik noch heute vielfach die eigentliche wissenschaftliche Grundlage vieler chemischer Reaktionen, auch solcher, die schon eine großtechnische Anwendung gefunden haben. Es steht aber andererseits außer jedem Zweifel, daß - wenn wir zunächst einmal bei den chemischen Reaktionen bleiben - die Reaktionskinetik mit ihrer über die Thermodynamik hinausgehenden Fragestellung nach dem molekularen Ablauf der chemischen Elementarvorgänge, die die Fragen des Reaktionsweges und der Reaktionsgeschwindigkeit mit einschließt, in immer zunehmendem Maße sowohl Theorie als auch Praxis entscheidend beeinflusst. Ganz ähnlich liegen nach unserer Auffassung die Dinge in den Bereichen, die der technischen Schmierung angehören. Wir sind seit Jahren der Überzeugung, daß für viele Probleme der technischen Schmierung, wir denken insbesondere an den Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften der Schmiermittel und deren chemische Konstitution und an Fragen, die die Teil-, Grenz- und Trockenreibung, insbesondere die Reibung in engen Lagerspalten betreffen, die molekularphysikalische Betrachtungsweise eine den Problemen am besten angepaßte wissenschaftliche Grundlage darstellt. ¹⁾

1) Siehe hierzu: H.Harms, R.Röbler u.K.L.Wolf, Z.f.phys. Chem.(B) 1938, 321; K.L.Wolf u.H.Harms, Vertraul.Mitteilg Nr.8 für die Mitgl.d.Arbeitsgruppe "Schmiertechnik" des Fachausschusses f.Maschinenelemente des VDI, Berlin 1938; K.L.Wolf, VDI-Zeitschrift 83 (1939) 791; H.Harms, Z.f.phys. Chem.(B) 44 14 1939, (B) 46 85 (1940)

Wenn wir heute noch so verhältnismäßig wenig über die molekularen Vorgänge bei der technischen Schmierung wissen, so ist das ausschlaggebend darin begründet, daß wir - ganz allgemein - den Zustand der Flüssigkeiten theoretisch und molekularphysikalisch nicht annähernd so gut beherrschen wie etwa die Zustände der Gase und der Festkörper. Eine Schmierung erfolgt aber in den weitaus meisten Fällen mit Flüssigkeiten, deren Eigenschaften im Innern, an der Oberfläche und an der Grenzfläche zum Werkstoff die Schmierwirkung bestimmen. Soll also das Gesamtproblem der technischen Schmierung von Grund auf behandelt werden, so ist die molekularphysikalische Behandlung des flüssigen Zustandes dazu eine erste Voraussetzung.¹⁾ Ich möchte Ihnen nun einen kurzen Überblick über den Stand dieser Grundlagenforschung geben und zwar unter besonderer Berücksichtigung der in unserem Institut durchgeführten Untersuchungen.

II. Der Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten.

Molekularphysikalisch gesehen sind Flüssigkeiten eine dichte Zusammenlagerung molekularer Teilchen. Zustand und makroskopische Eigenschaften der Flüssigkeiten werden vor allen Dingen durch drei Faktoren bestimmt: 1) durch die zwischen den Molekülen wirksamen Kräfte, 2) durch die Größe und die Gestalt der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle und 3) durch die von der Temperatur abhängige Bewegung der molekularen Teilchen (Brown'sche Molekularbewegung).

Den Untersuchungen der in einer Flüssigkeit stets wirksamen zwischenmolekularen Kräfte und der Raumbean-

1) In einer ähnlichen Lage befindet sich die allgemeine Chemie. Während z.B. die molekularen Einzelvorgänge chemischer Reaktionen im Gaszustand oft bis in alle Einzelheiten von uns quantitativ erfaßt werden können, treten heute noch grundsätzliche Schwierigkeiten bei der theoretischen Behandlung auch der einfachsten Reaktionen im flüssigen Zustand auf. Die meisten chemischen Reaktionen verlaufen aber in flüssiger Phase!

spruchung von Flüssigkeiten kommt somit eine besondere Bedeutung zu. Da die zwischenmolekularen Kräfte mit einer hohen Potenz der Entfernung abnehmen, wird die Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen die wichtigste experimentell bestimmbare Größe, denn kleinste Änderungen in den Molekülabständen bzw. Molekülgruppen bewirken meist große Änderungen in den makroskopischen beobachtbaren Eigenschaften. Präzisionsdichtemessungen geben uns am ehesten die Möglichkeit, Vorstellungen über die Molekülanordnungen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen zu gewinnen. Im allgemeinen wird aber die Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen eine komplizierte Funktion von der Gestalt und der Größe der Moleküle und den zwischenmolekularen Kräften sein. Man denke z.B. an das viel einfachere Problem der Packungsmöglichkeiten von makroskopischen Teilchen, etwa von Bohnen mit Erbsen. Sind uns erst einmal die grundlegenden Zusammenhänge, die zwischen den Packungsmöglichkeiten und den Gestalten der Moleküle bestehen, so klar, daß wir quantitative Beziehungen angeben können, so ist von hier aus eine Lösung aller mit dem flüssigen Zustand zusammenhängender Fragen zu erwarten, denn die Diskussion aller Eigenschaften, sei es nun die Viskosität, die spez. Wärme, die Wärmeleitfähigkeit, der Ausdehnungskoeffizient usw. kommt bei molekularphysikalischer Betrachtung nun einmal nicht an der Frage der Molekülanordnungen (Molekülpackungen) vorbei.

Diese Erkenntnis hat uns dazu geführt, neben den bereits erwähnten Präzisionsmessungen der Dichte einfache Modellversuche über die Raumbeanspruchung einer Vielzahl von makroskopischen Teilchen in Angriff zu nehmen. Betrachten wir eine Flüssigkeit, so können wir den einzelnen Molekülen wegen ihrer Rotationsbewegung fast immer eine der Kugelsymmetrie nahe kommende Symmetrie zuschreiben. Dieser Gedankengang erweist sich als äußerst fruchtbar, gibt er uns doch überhaupt erst einmal die Möglichkeit, allgemeine theoretische Aussagen über Molekülanordnungen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen zu machen. Da die vollständige mathe-

matische Behandlung selbst der Kugelpackungen heute noch aussteht ¹⁾, haben wir mit Modellversuchen in zweierlei Richtung begonnen:

1. Ermittlung der "Volumenkontraktion" bzw. "Dilatation" von Kugelmischungen mit vorgegebenem Radienquotienten r_1/r_2 .

Die Versuche werden mit Stahl, Schrot und Glaskugeln durchgeführt. Es wird das "wahre" oder Eigenvolumen der Kugeln und das "scheinbare" Volumen oder Schüttvolumen ermittelt.

2. Ermittlung der Zahl der Kugeln, die eine im Inneren der Modellflüssigkeit befindliche Kugel berühren, wir nennen diese Zahl die Koordinationszahl.

Die Versuche werden mit Bleikugeln durchgeführt. Die Zahl der Kontaktstellen pro Kugel (=Koordinationszahl) kann nach einem von W.O.Smith, P.D.Foote und P.F.Busang angegebenen Verfahren auf chemischem Wege durch Einwirken einer 20% wässrigen Essigsäurelösung auf die Bleikugeln (Bildung von Bleiacetat) sichtbar gemacht werden. Die Kontaktstellen erscheinen auf den Kugeloberflächen als abzählbare dunkle weiß umrandete Punkte verteilt.

Die Koordinationszahl gibt uns unmittelbar Aufschluß über die geometrische und räumliche Anordnung der Kugelpackungen. So entspricht der hexagonal dichtesten Kugelpackung die Koordinationszahl 12, d.h. also, daß eine Kugel im Innern einer solchen Packung von 12 Nachbarkugeln berührt wird. Der kubischen Packung entspricht die Koordinations-

1) Die Lösung des Problems der Kreispackungen in einer Ebene ist P.Niggli (Z.Kriest.(B) 65, 391 1927) gelungen. Über Kugelpackungen s. Hilbert, H. Reesch u. F. Laves Z.Kriest.(B) 85, 443, 1933, Manegold, Kolloid Z.S. 96, 2/3, 1941 und Koordinationszahl G.F. Hüttig (Z.allg. Chemie 114, 24, (1920); R. Straubel (Z.allg.Chem. 142, 122, 1925)

zahl 6 usw. Für chemisch einheitliche Flüssigkeiten ist entsprechend der anzunehmenden hexagonal dichtesten Kugelpackung die Koordinationszahl 12 zu erwarten. In binären Flüssigkeitgemischen sollten auch andere Koordinationszahlen, für regelmäßige Kugelpackungen die den platonischen Körpern entsprechenden Zahlen 4, 6, 8, 12 und 20 in Frage kommen.

Die Bedeutung der Koordinationszahl für wirkliche Flüssigkeiten geht weiter aus der Tatsache hervor, daß bereits ein hoher Prozentsatz (nach Rechnungen von Stranski¹⁾ am Cd-Gitter 96%!) der insgesamt auf das Zentralmolekül wirkenden Kräfte von den unmittelbar benachbarten (koordinativ gebundenen) Molekülen ausgeht, d.h. in der Koordinationszahl haben wir ein Maß für die Zahl der zwischenmolekularen Bindungen pro Molekül²⁾ - Die Folgerungen, die sich hieraus ergeben, kann ich Ihnen kurz an einem Beispiel, nämlich der Größe der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zeigen. Nach einem von Stefan ausgesprochenen Satz soll das Verhältnis der inneren Verdampfungswärme A_i zur gesamten molaren Oberflächenenergie Σ , die man als Stefan'sche Zahl bezeichnet, gleich 2 sein. Dies Ergebnis wurde auf Grund der Vorstellung erhalten, daß ein in der Oberfläche liegendes Molekül, das als ausdehnungsloser Massenpunkt betrachtet wurde, zur Hälfte aus der Wirkungssphäre seiner Nachbarmoleküle herausgehoben sei. Berücksichtigt man aber die endliche Raumbeanspruchung und die jeweilige Anordnung der Moleküle (Koordinationszahl), sowie die Tatsache, daß bei energetischen Betrachtungen nur die nächsten Nachbarn in Rechnung gesetzt werden brauchen, so ergibt sich für den Fall der hexagonal dichtesten Kugelpackung, da die Koordinationszahl 12 beträgt (s. Abb. 1),

1) J.N. Stranski, Z.f. physik. Chem. (B) 38, 451, 1938.

2) Nur für Flüssigkeiten, die aus verhältnismäßig kleinen Atomen aufgebaut sind, wie z.B. bei tiefen Temperaturen Helium, müssen u.U. wegen der kleinen Ausdehnung der Heliumatome auch die Wechselwirkungsenergien des Zentralatoms mit den nicht koordinativ gebundenen Atomen berücksichtigt werden.

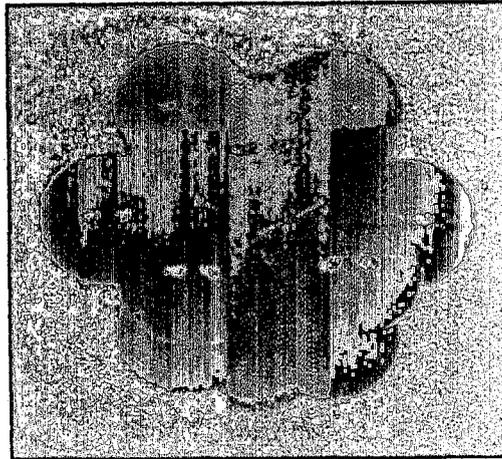


Bild 1: Modell der hexagonal dichtesten Kugelpackung

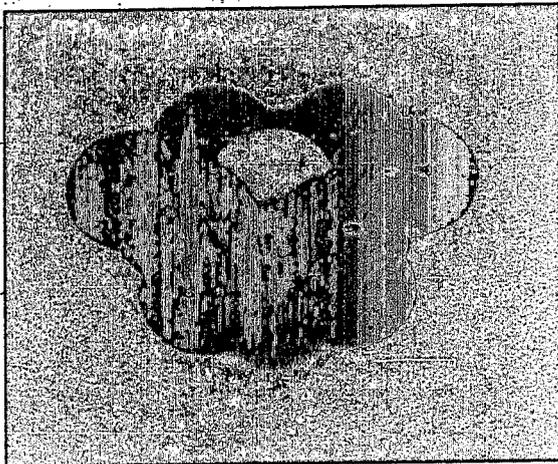


Bild 2: Modell einer Kugelpackung mit einem an der Oberfläche liegenden Molekül (9 Bindungen)

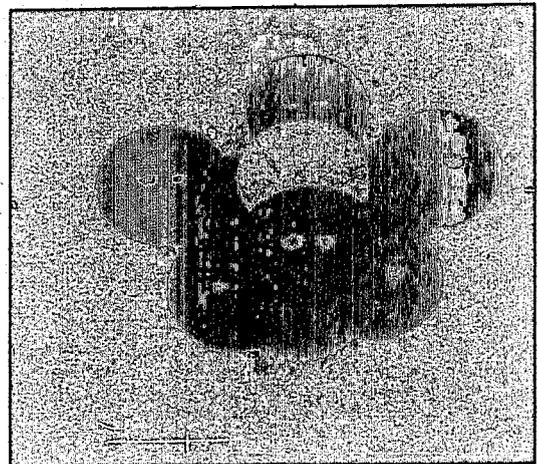


Bild 3: Modell einer Kugelpackung mit einem an der Oberfläche liegenden Molekül (8 Bindungen)

daß für den Vorgang der Verdampfung, bei dem ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit in unendliche Entfernung gebracht werden muß, insgesamt 12 Bindungen zu lösen sind. Liegt das Molekül an der Oberfläche, so ist es nicht mehr von 12, sondern nur noch von 9 bzw. von 8 Molekülen (s. Abb. 2 u. 3) umgeben, je nachdem wie die Flüssigkeitsoberfläche die Kugelpackung schneidet. Soll nun ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche gebracht werden, so müssen also 12 - 9 bzw. 12 - 8 Bindungen gelöst werden, daraus ergibt sich für das Verhältnis der inneren Verdampfungswärme zur gesamten molaren Oberflächenenergie die Zahl $\varphi = 4$ oder $\varphi = 3$. Ein Vergleich mit den bisherigen in der Literatur vorliegenden Messungen und im Institut durchgeführten Untersuchungen zeigte nun das überraschende Ergebnis, daß für die Stefan'sche Zahl immer größere Werte als 2, oft Zahlen zwischen 3 und 4 gefunden wurden. Damit ist aber die Richtigkeit der hier nur kurz entwickelten Vorstellungen bereits experimentell erwiesen. 1)

Kommt somit der Ermittlung der Molekülpackungen, insbesondere der Ermittlung der Koordinationszahl eine primäre Bedeutung zur Bestimmung der Zahl der Bindungen pro Molekül zu, so ist die Kenntnis der Größe der zwischenmolekularen Kräfte notwendig als Maß für die Festigkeit der Bindungen. Die Zahl der Bindungen und ihre Bindefestigkeit zusammen ergeben erst die Grundlage zu einer vollständigen molekularen Behandlung der Eigenschaften der Flüssigkeiten. Die Theorie der zwischenmolekularen Kräfte kann hier nicht erörtert werden, für uns sind die Ergebnisse wichtig, die ich hier in vereinfachter Form skizzieren will. Die zwischen den Molekülen wirksamen Kräfte stellen im allgemeinen eine Überlagerung von drei Kräften dar, die als Richt-, Induktions- und Dispersionskräfte bezeichnet werden. Das Gemeinsame an ihnen ist, daß sie elektrischer Natur sind. Die Richtkräfte bzw. Induktionskräfte bezeichnen die Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen bzw. zwischen per-

1) Näheres n.H. Dunken, H. Klapproth u. K.L. Wolf, Kolloid Z.S. 91, 232 (1940), sowie H. Klapproth, Nova Acta Leopoldina Halle/Sa. 9, 305 (1940). R. Grafe Diss. Halle 1941

manenten Dipolen und polarisierbaren Molekülen. Sie können grob schematisch durch folgende Bilder veranschaulicht werden:

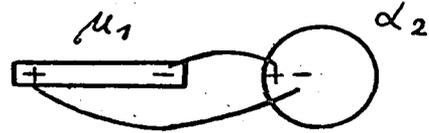
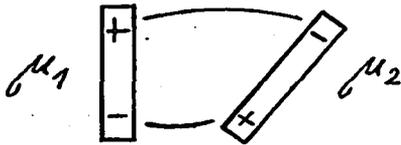


Bild 4
Richtkräfte ($\sim \mu_1 \mu_2$)

Bild 5
Induktionskräfte ($\sim \mu_1 \alpha_2$)

Die Dispersionskräfte bezeichnen jene Wechselwirkungen, die zwischen dipollosen, aber polarisierbaren Molekülen bestehen, sie können als die Wechselwirkung oszillierender Dipole, grob schematisch nach Bild 6

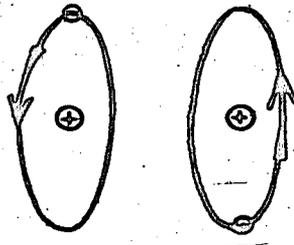


Bild 6
Dispersionskräfte ($\sim \alpha_1 \alpha_2$)

aufgefaßt werden. Oszillierende Dipole befinden sich in jedem Atom oder Molekül, da die um Kerne umlaufenden Elektronen als solche oszillierenden Dipole aufgefaßt werden können. Die Größe der zwischenmolekularen Kräfte läßt sich qualitativ und quantitativ mit meßbaren Größen in Verbindung bringen, von denen das permanente Dipolmoment (μ) und die Polarisierbarkeit (α) die wesentlichste Rolle spielen.

1) Die Richtkräfte sind an das Vorhandensein permanenter Dipole gebunden. Ihre Größe hängt von der Lage und der Größe der in Wechselwirkung getretenen Dipolmomente ($\sim \mu_1 \mu_2$).

Als Zusatz: Für die Wechselwirkungsenergie von Dipolmolekülen untereinander ist oft nicht die zahlenmäßige Größe des Dipolmoments als vielmehr die mögliche räumliche Annäherung der Dipole ausschlaggebend. So zeigen die an den Oberflächen der Moleküle offen liegenden Dipole (z.B. die OH-Dipole in den aliphatischen Alkoholen) gegenüber im Innern der Moleküle liegenden Dipolen (z.B. den -O-R-Dipolen in den Äthern (R=Alkyl)) eine um eine Größenordnung größere Wechselwirkungsenergie.

2) Die Induktionskräfte sind ebenfalls an das Vorhandensein permanenter Dipole gebunden. Sie bezeichnen die Wechselwirkung von permanenten Dipolen mit polarisierbaren Molekülen. Ihre Größe ist bestimmt durch die Größe des permanenten Dipolmoments und die Größe der Polarisierbarkeit der in Wechselwirkung getretenen Moleküle ($\sim \mu_1 \alpha_2$).

3) Die Dispersionskräfte sind **i m m e r** vorhanden. Ihre Größe geht proportional mit den Polarisierbarkeiten der in Wechselwirkung getretenen Moleküle ($\sim \alpha_1 \alpha_2$).

Als Zusatz: Die Polarisierbarkeit der Moleküle wächst mit der dritten Potenz des Radius der Moleküle, sie steht also mit dem Eigenvolumen der Moleküle in einer einfachen Beziehung. Die Dispersionskräfte erreichen bei großen Molekülen beachtliche Werte, sie übertreffen dort oft die Wirkung der Richt- und Induktionskräfte und bedingen in dipollosen flüssigen und festen Stoffen allein den Zusammenhalt der Moleküle.

Allgemein merken wir uns noch zu den zwischenmolekularen Kräften:

Die Richtkräfte sind temperaturabhängig, und zwar nehmen die Richtkräfte mit zunehmender Temperatur mit $1/T$ ab. Die Induktions- und Dispersionskräfte sind temperaturunabhängig. Allen Kräften gemeinsam ist, daß sie mit einer hohen Potenz der Entfernung (4. bis 6. Potenz) abklingen.

Nun einen kurzen Überblick über die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Molekülanordnungen und der Größe der zwischenmolekularen Kräfte in Flüssigkeiten und

Flüssigkeitsgemischen. Wir stellen dabei mit Absicht jene Untersuchungen in den Vordergrund, die sich mit dem Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeitsgemischen befassen, weil 1) die chemisch einheitlichen Flüssigkeiten in Wirklichkeit oft einen recht komplizierten Fall einer Mischung von Molekülen mit Übermolekülen darstellen und 2) uns die Flüssigkeitsgemische von vornherein für die Lösung bestimmter technischer Aufgaben günstiger erscheinen. Die Methoden, die für die Untersuchung des Ordnungszustandes der Moleküle in Flüssigkeitsgemischen bei uns angewendet werden, sind:

1) Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Entscheidung, ob der in mäßiger Konzentration vorliegende Mischungspartner zu Übermolekülen assoziiert ist oder nicht, kann aus der Größe der gefundenen Molekulargewichte unmittelbar abgelesen werden. Die Beobachtung bei verschiedenen Konzentrationen gestattet beim Vorliegen von stöchiometrischen Assoziationskomplexen, die wir Übermoleküle nennen, die mittlere Zähligkeit der Übermoleküle in Abhängigkeit von der Konzentration anzugeben.

2) Dichtemessungen mit großer Genauigkeit. Mit ihrer Hilfe gelingt es in einfachster Weise die Änderungen der Raumbesanspruchung und damit die Packungsmöglichkeiten der Moleküle beim Mischen zweier Flüssigkeiten zu erfassen. Übermolekülbildung und Solvatationserscheinungen können aus solchen Messungen qualitativ und vielleicht auch bald quantitativ erfaßt werden.

3) Messung der Mischungswärmen mit einem Präzisionskalorimeter. Bei der Mischung zweier Flüssigkeiten treten in den meisten Fällen erhebliche Wärmetönungen auf. Sie geben uns ein Maß für die bei der Mischung zu lösenden und neu zu knüpfenden Bindungen. Es gelingt aus den Mischungswärmen beim Vorliegen wohl definierter Assoziationskomplexe (Übermoleküle) quantitative Angaben sowohl über die Festigkeit der Bindungen der Übermoleküle als auch von Übermolekülen mit Lösungsmolekülen (Solvatation) zu machen.

4) Messung der Dielektrizitätskonstanten. Mit ihrer Hilfe gelingt die Entscheidung, ob die in einem Flüssigkeitsgemisch zu n-zähligen Übermolekülen assoziierten molekularen Teilchen unipolar oder bipolar assoziiert sind, ob also im Fall einer Doppelmolekülbildung auf Grund von Richtkräften das Übermolekül nach Bild 7 oder nach Bild 8 assoziiert ist, was für die

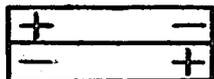


Abb. 7



Abb. 8

Eigenschaften der Flüssigkeit natürlich von erheblicher Bedeutung sein wird.

Die Ergebnisse kann ich Ihnen wegen der Kürze der Zeit nur an einem Beispiel zeigen. Ich wähle das von uns untersuchte System Athylalkohol-Cyclohexan. Zunächst einige qualitative Ergebnisse:

In Abb. 9 sind die aus den gefundenen Molekulargewichten berechneten mittleren Zähligkeiten (f) der gelösten Alkoholübermoleküle in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Mit zunehmender Konzentration des Alkohols steigen die mittleren Zähligkeiten an, ohne daß ein Grenzwert zu erkennen ist.

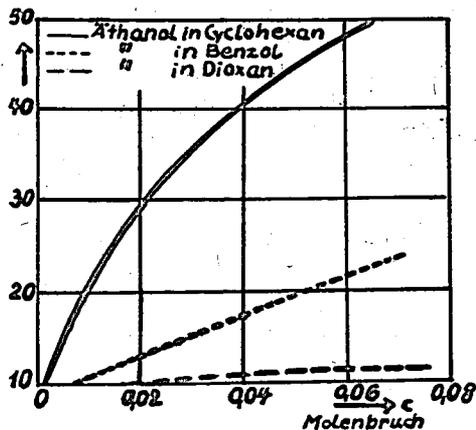


Abb. 9: Assoziationsfaktoren von Athanol (bei $\sim 5^\circ\text{C}$ in Cyclohexan u. Benzol, bei $\sim 10^\circ\text{C}$ in Dioxan)

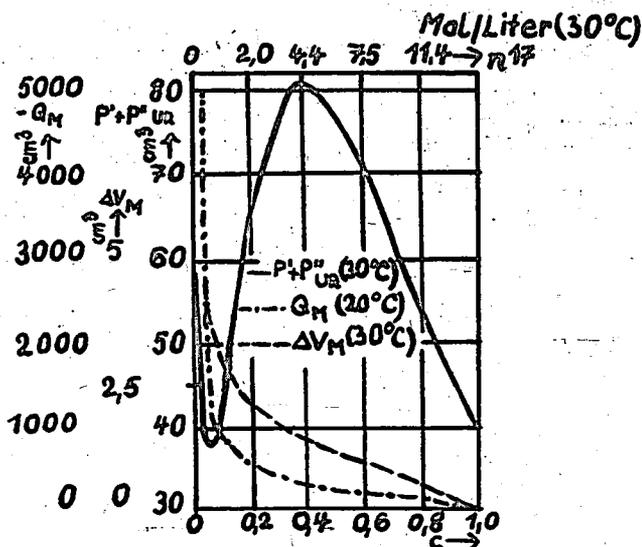


Abb. 10: Orientierungspolarisation, Mischungswärme u. Änderung der mol. Raumbespruchung von Athanol in Cyclohexan

Abb. 10 zeigt die Ergebnisse der Dichtemessungen, der Messungen der Mischungswärmen und der Dielektrizitätskonstanten. Auf der Abszisse sind wieder die Konzentrationen der Flüssigkeitsgemische aufgetragen (der reine Alkohol hat den Wert $c=1$), auf der Ordinate sind die aus den Dichtemessungen berechneten ΔV_M -Werte, die die Änderung der molaren Raumbeanspruchung des Alkohols in Abhängigkeit von der Konzentration angeben (gestrichelte Kurve) bzw. die negativen auf ein Mol Alkohol bezogenen Mischungswärmen Q_M (Strich-Punkt-Kurve) bzw. die aus der Messung der D.K. berechneten Werte der Orientierungspolarisation¹⁾ des Alkohols (ausgezogene Kurve) aufgetragen.

Träten keine Änderungen in dem Assoziationszustand des Alkohols in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so müßte die molare Raumbeanspruchung des Alkohols über den ganzen Konzentrationsbereich einen konstanten Wert haben. Beobachtet wird aber, daß mit zunehmender Verdünnung des Alkohols eine Zunahme der molaren Raumbeanspruchung des Alkohols (Volumendilatation) auftritt und diese in einem Konzentrationsbereich $c < 0,1$ besonders groß wird. Die in diesem Konzentrationsbereich auftretende Volumenaufweitung ist auf die Entassoziaton der unpolaren Alkoholdoppel-moleküle zurückzuführen.

Da - wie bereits gesagt - die Mischungswärmen ein Maß für die bei der Mischung zu lösenden bzw. neu zu knüpfenden Bindungen darstellen, zeigt der Verlauf der negativen

1) Die Orientierungspolarisation (O.P.) beruht auf der Ausrichtung der polaren Moleküle in einem homogenen elektrischen Feld. Es gilt:

$$\text{O.P.} = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu^2}{3kT}$$

wobei N_L die Loschmidt'sche Zahl, μ das permanente Dipolmoment, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Übermolekülbildung im Sinne von $\begin{array}{|c|c|} \hline + & - \\ \hline - & + \\ \hline \end{array}$ (Dipolmoment des Doppel-moleküls $\mu_D = 0$) er-niedrigt die Orientierungspolarisation, Übermolekülbildung im Sinne von $\begin{array}{|c|c|} \hline + & - \\ \hline - & + \\ \hline \end{array}$ (Dipolmoment des Doppel-moleküls $\mu_D = 2\mu$) vergrößert die Orientierungspolarisation.

Mischungswärmen (Q_M -c Kurve), daß mit zunehmender Verdünnung des Alkohols Arbeit gegen die Assoziation der Alkoholübermoleküle geleistet werden muß. Der steile Anstieg der negativen Mischungswärmen bei Konzentrationen $c < 0,1$ muß auf die Entassoziaton der unpolaren Alkoholdoppel-moleküle zurückgeführt werden.

Die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation läßt weitere Einzelheiten in der Übermolekülbildung erkennen. Beim Fehlen irgendwelcher Änderungen im Assoziationszustand des Alkohols mit zunehmender Verdünnung mit einem unpolaren Lösungsmittel sollte ein über den ganzen Konzentrationsbereich konstanter Verlauf der Orientierungspolarisation erwartet werden. In Wirklichkeit zeigt die O.P.-c-Kurve ein ausgeprägtes Minimum und Maximum!

Von unendlicher Verdünnung des Alkohols ausgehend (in diesem Bereich müssen nach dem Massenwirkungsgesetz die Alkoholmoleküle in Form von Einermolekülen vorliegen), tritt mit zunehmender Konzentration des Alkohols bis etwa $c=0,05$ unpolare Übermolekülbildung ein und zwar wie die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, vorzugsweise Doppel-molekülbildung,¹⁾ Oberhalb der Konzentration $c = 0,05$ kann aus dem Verlauf der Orientierungspolarisation auf die Bildung von polaren Doppel-molekülen und polaren Dreier-molekülen und bei höheren Konzentrationen auf die Bildung von höher-zähligen, meist unpolaren, Übermolekülen geschlossen werden.

Die quantitativen Ergebnisse aus diesen Versuchen lassen sich dahingehend formulieren:

1) Auf Grund der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes kann für jede Einwaagekonzentration (n_0) die Zähligkeit (x) der Übermoleküle und die Konzentration, also die Zahl der n -zähligen Übermoleküle angegeben werden. Die Tabelle 1 (s. nächstfolgende Seite) gibt hierzu ein Beispiel.

1) Einzelheiten siehe: K.L.Wolf, H.Dunken u.K.Merkel
Z.f.physik.Chem. (B) 46, 287, 1940.

Tabelle 1

Verteilung des in CCl_4 gelösten Phenols auf Übermoleküle verschiedener Zähligkeit bei verschiedenen Konzentrationen n_0 des Phenols (bei Zimmertemperatur).

n_0	0,0375	0,075	0,15	0,3	0,75	1,5	3	6
Zähligkeit x								
1	86,1	75,8	62,5	47,0	27,8	17,1	10,1	5,4
2	12,2	19,7	26,3	29,6	26,2	19,9	13,8	8,3
3	1,3	3,84	8,28	14,0	18,5	17,5	14,1	9,54
4	0,12	0,66	2,32	5,9	11,7	13,7	12,8	9,78
5	0,01	0,10	0,61	2,3	6,9	10,0	10,9	9,4
6		0,02	0,15	0,88	3,9	7,1	8,9	8,65
7			0,04	0,32	2,1	4,8	7,1	7,73
8				0,11	1,1	3,2	5,6	6,78
9				0,04	0,6	2,1	4,28	5,85
10					0,3	1,4	3,24	4,98
> 10					0,9	3,2	4,3	23,6

2) Die Assoziationsenergien und Solvatationsenergien können in Kcal/Mol Bindung angegeben werden. Die Alkoholassoziation ergibt sich als eine Kettenassoziation, die auf die Wechselwirkung der OH-OH-Dipole zurückzuführen ist. Die Anlagerung eines Alkoholmoleküls an eine Kette erfolgt im "wiederholbaren Schritt" im Sinne von Kossel. Die Anlagerungsenergie eines Mols Einermoleküle an eine Kette beträgt 10-14 Kcal pro Mol Bindung.

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Größenordnung der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien, und zwar sind in der oberen Hälfte der Tabelle die auf ein Mol Bindung berechneten elektrostatischen Wechselwirkungsenergien einiger polarer Gruppen angegeben. Aus der unteren Hälfte der Tabelle können unmittelbar die Wechselwirkungsenergien (Solvatationsenergien) der OH-Gruppe mit verschiedenen Lösungsmittelmolekülen (pro Mol OH-Gruppe) abgelesen werden.

Tabelle 2 (s.nächstf.Seite)

Tabelle 2Größenordnung der elektrostatischen Bindungsenergien.

OH - OH bezw. HF - HF Bindung	~ 10 kcal/Mol-Bindung
SH - SH " HCl - HCl "	~ 1 kcal/Mol-Bindung
SeH-SeH " HBr - HBr "	~ 1/10 kcal/Mol-Bindung

Solvatationsenergien der OH-Gruppe.

in Cyclohexan (C ₆ H ₁₂)	2 kcal/Mol OH-Gruppe
in Hexan (C ₆ H ₁₄)	2,5 "
in Schwefelkohlenstoff (CS ₂)	3 "
in Tetrachlorkohlenstoff (CCl ₄)	3,5 "
in Benzol (C ₆ H ₆)	4,5 "

3) Das zahlenmäßige Verhältnis der polaren zu den unpolaren n-zähligen Übermolekülen kann wenigstens in einfachen Fällen quantitativ angegeben werden. Es hängt von der Zähligkeit der Übermoleküle ab.

III. Einige Folgerungen für die mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeiten.

=====

Mit den Angaben über Zahl, Grad, Form und Festigkeit der Molekül ASSOZIATE sind aber jetzt alle Voraussetzungen für eine Diskussion der mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeiten auf molekularphysikalischer Grundlage gegeben. Wir diskutieren hier nur die Viskosität.

Der Mechanismus der Impulsüberführung in Gasen ist völlig klar; er beruht auf dem Austausch des Impulses bei den durch die Wärmebewegung der Moleküle stattfindenden elastischen Zusammenstößen. Ist, wie bei der laminaren Strömung, ein Geschwindigkeitsgefälle vorhanden, so wird der Impuls senkrecht zur Strömungsrichtung transportiert. Wir bezeichnen diese Art der Impulsführung, wie üblich, mit Impulstransport. Die Molekulartheorie ergibt, daß der Vis-

viskositätskoeffizient (η) unabhängig vom Druck, d.h. von der Dichte, sein soll und daß die Viskosität mit zunehmender Temperatur mit \sqrt{T} zunimmt.

Der Mechanismus der Impulsüberführung in Flüssigkeiten ist ein ganz anderer als bei Gasen. Wäre er in Flüssigkeiten der gleiche wie in Gasen, so müßte¹⁾ die Viskosität von Flüssigkeiten, da nach der Theorie η keine Funktion der Dichte ist, von derselben Größe wie von Gasen sein und 2) müßte mit zunehmender Temperatur die Viskosität von Flüssigkeiten ansteigen und nicht, wie das im allgemeinen für Flüssigkeiten der Fall ist, abnehmen. Wie wir an einem umfangreichen Material zeigen konnten, tritt neben dem Impulstransport von freiem Wegstück zu freiem Wegstück in Flüssigkeiten eine Impulsüberführung durch die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte statt, in der Art, daß der Impuls sich stetig über große Molekülketten bzw. Molekülgruppen fortpflanzt. Wir nennen diese Art der Impulsüberführung Impulsleitung. Je fester die Verbundenheit der Glieder innerhalb der Kette, d.h. je größer die sie verbindenden zwischenmolekularen Kräfte sind, umso günstiger wird die Fortpflanzung des Impulses durch die Molekülgruppen bzw. Ketten sein, umso größer also die meßbaren Viskositätskoeffizienten. Nur wo zwischen fest verbundenen Molekülen die kraftmäßige Verknüpfung einmal schwächer ist, an den "Lockerstellen", treten merkliche Unterbrechungen in der Impulsleitung ein, Zahl, Grad, Form und Festigkeit der Molekül-assoziate bestimmen also die Viskosität. Bei Kenntnis des Ordnungszustandes der Moleküle in Flüssigkeiten ist es uns auf Grund unserer Vorstellungen möglich, bis in alle Einzelheiten Aufschluß über die Größe des V.K., über seine Temperatur- und Druckabhängigkeit zu erhalten.¹⁾

Zum Abschluß nun noch einiges über ein technisches Problem: Es wäre für die Praxis äußerst erwünscht, wenn es gelänge, ein Öl herzustellen, das über einen größeren Temperaturbereich, sagen wir von -60°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ eine annähernd gleich große Viskosität hätte. Da mit zunehmender Temperatur

1) Näheres hierzu s.H.Harms, Rößler, Wolf u.Harms l.c.

die mittleren Abstände der Moleküle zunehmen und die zwischenmolekularen Kräfte mit einer hohen Potenz der Entfernung abklingen, wird die Impulsleitung durch Temperaturerhöhung wesentlich verschlechtert. Hinzu kommt, daß bei polaren Stoffen noch die Richtkräfte selbst temperaturabhängig sind; wir werden bei ihnen also eine besonders starke Temperaturabhängigkeit erwarten.

Können wir uns nun auf Grund unserer bisherigen Untersuchungen Flüssigkeiten vorstellen, deren Viskosität über einen größeren Temperaturbereich konstant bleibt? Die bisherigen Versuche an Flüssigkeitgemischen zeigen, daß polare Moleküle in unpolaren Flüssigkeiten solvatisiert sind, im Lösungsmittel Cyclohexan am wenigsten, in Benzol und Dioxan am stärksten. Wenn nun mit zunehmender Temperatur die Solvatation v e r r i n g e r t wird (Viskositätsabnahme), so können unter Umständen die Dipolrichtkräfte zwischen den jetzt freigelegten polaren Molekülen untereinander im Sinne einer Übermolekülbildung wirksam werden, die eine E r h ö h u n g der Viskosität durch Impulsleitung bedingen würden, d.h. wir sollten am ehesten eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit der Viskosität bei Flüssigkeitgemischen erwarten, bei dem der eine zur Assoziation neigende Stoff stark solvatisiert ist. Bei Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln ist bisher noch immer eine verhältnismäßig starke Abnahme des Viskositätskoeffizienten mit zunehmender Temperatur beobachtet worden; jedoch ist in jüngster Zeit bei Benutzung von W a s s e r als Lösungsmittel ein Fall bekannt geworden, der hier Beachtung verdient. Nach Untersuchungen von K.Boedeker ¹⁾ zeigen wässrige Lösungen von Alkylphenolpolyglykoläther einen über einen größeren Temperaturbereich praktisch konstanten Verlauf des Viskositätskoeffizienten.

Wir sehen in Abb.11 (s.folgende Seite) die Struktur der Alkylphenolpolyglykoläther. Das Molekül besteht aus

1) K.Boedeker, Kolloid Z.S. 94, 161 (1941)

einem wasserunlöslichen Alkylrest und einer Polyglykolkette,

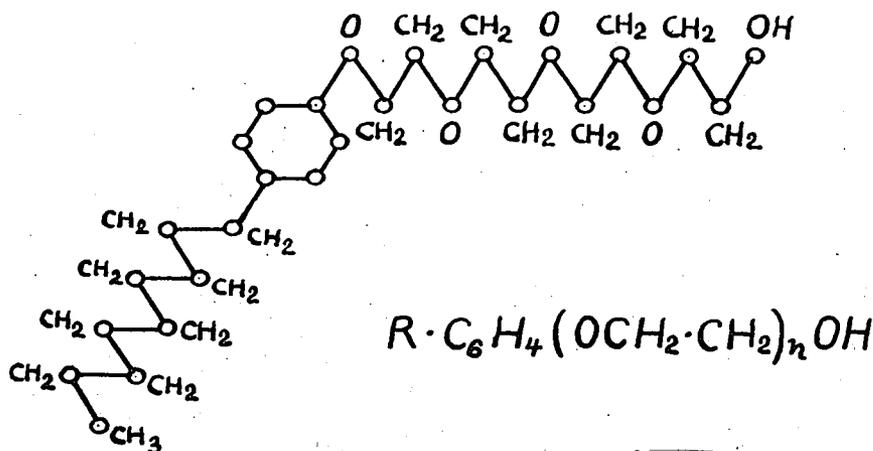


Abb.11: Alkylphenolpolyglykoläther

die in eine verhältnismäßig große Wechselwirkung mit den OH-Dipolen der Wassermoleküle zu treten vermag (starke Solvata-tion). Demzufolge sind diese Stoffe für niedrige n (s.Bruttoformel) wasserunlöslich, für größere Werte von n ($n < 5$) zu-nehmend wasserlöslich. Die Abb.12 zeigt nun den Temperatur-verlauf des Viskositätskoeffizienten einer 5% wässrigen Lö-sung eines Alkylphenolpolyglykoläthers (gestrichelte Kurve) und eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes (punktierte Kurve), der bei einer Temperatur von $+ 64^\circ C$ denselben Viskositätskof-fizienten hat wie die wässrige Lösung des Alkylphenolpoly-glykoläthers. Bedenkt man, daß die aliphatischen Kohlen-wasserstoffe bereits ein günstiges Temperaturverhalten ihres

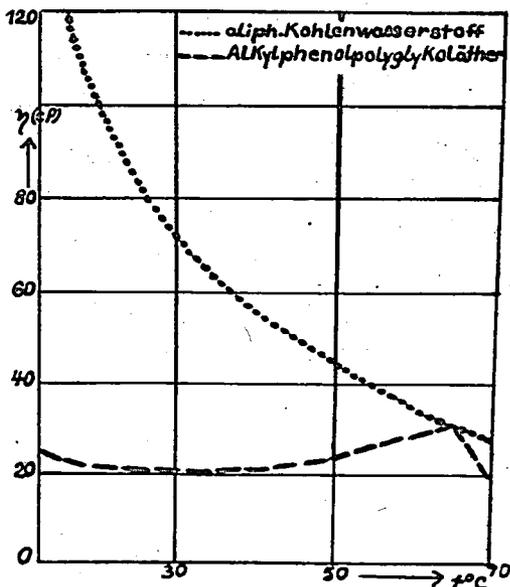


Abb.12: Viskositäts-koeffizient eines aliph. Kohlenwasserstoffes und eines Alkylphenolpolyglykoläthers in Abhängigkeit von der Temperatur.

Viskositätskoeffizienten zeigen, so zeigt dies Beispiel, wie durch Herstellung geeigneter Flüssigkeitsgemische doch u.U. Flüssigkeiten mit ganz bestimmten von der Technik geforderten Eigenschaften hergestellt werden können, auch dann, wenn die geforderten Eigenschaften mit allen bisherigen Erfahrungen nur schlecht oder gar nicht vereinbar zu sein scheinen.

Ich hoffe, Ihnen einen kurzen Überblick über die Grundlagen zu einer molekularphysikalischen Behandlung der Flüssigkeiten und ihrer mechanischen Eigenschaften geben zu haben.